

(43) 国際公開日  
2006年4月27日 (27.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/043696 A1

## (51) 国際特許分類:

B01D 71/02 (2006.01) C23F 1/02 (2006.01)  
 B01D 53/22 (2006.01) C25D 5/50 (2006.01)  
 B01D 69/10 (2006.01) C25D 7/00 (2006.01)  
 B01D 69/12 (2006.01) C01B 3/32 (2006.01)  
 C23F 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019462

(22) 国際出願日: 2005年10月18日 (18.10.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
 特願 2004-305659  
 2004年10月20日 (20.10.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.)  
 [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 高德

(MAEDA, Takanori) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 八木 裕 (YAGI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 原山 亜沙子 (HARAYAMA, Asako) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区 市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

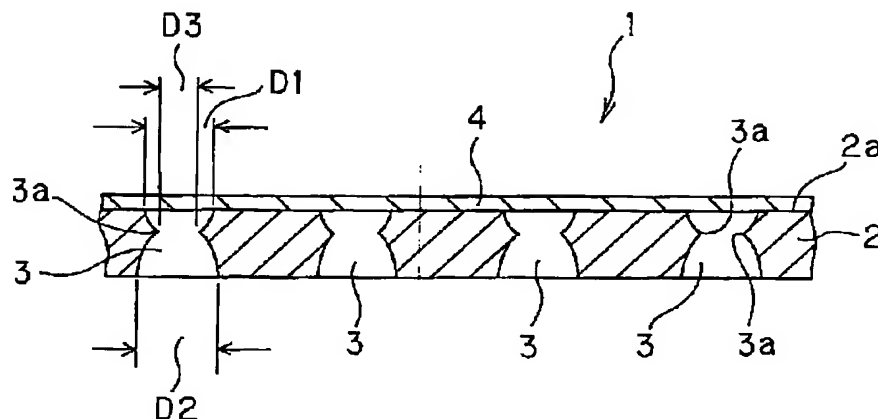
(74) 代理人: 米田 潤三, 外 (YONEDA, Junzo et al.); 〒101-0043 東京都 千代田区 神田富山町 2 8 番地 2 松井ビル 4 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: FILTER FOR PURIFYING HYDROGEN AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 水素精製フィルタおよびその製造方法



(57) Abstract: A filter for purifying hydrogen which has a porous support and a Pd alloy film being bond onto one surface of the support, wherein the porous support has such pores that a thickness (T) of the porous support, a diameter (D1) of the opening of a pore at the Pd alloy film bonded side and a diameter (D2) of the opening of the opposite side of the pore satisfy the relationships:  $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$  and  $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ , a diameter (D1) of the opening of a pore at the Pd alloy film bonded side, a diameter (D2) of the opening of the opposite side of the pore and a diameter (D3) of the opening of the narrowest portion of the pore satisfy the relationships:  $D3/D1 < 0.8$  and  $D3/D2 < 0.9$  and  $D3 < 250 \mu m$ , and further the total area of the openings of the pores at the Pd alloy film bonded side accounts for 20 to 80 % of the area of the porous support.

(57) 要約: 水素精製フィルタを、多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備えたものとし、この多孔支持体の各孔部を、多孔支持体の厚さT、孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、孔部の反対側の開口直径D2との間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立し、孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、孔部の反対側の開口直径D2、該孔部の最狭部の開口直径D3との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu m$ の関係が成立し、さらに、孔部のPd合金膜接合側の開口の合計面積が多孔支持体の面積の20~80%を占めるような孔部とする。



WO 2006/043696 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 水素精製フィルタおよびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、水素精製用フィルタとその製造方法に係り、特に各種の炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成するための改質器等に使用する水素精製フィルタと、これを簡便に製造することができる製造方法に関する。

## 10 背景技術

近年、地球規模の環境やエネルギー・資源の問題が顕在化し、これらと産業との調和を図るエネルギー供給システムの一つとして燃料電池が注目されている。燃料電池は、予め用意した水素ガスや、天然ガス、ガソリン、ブタンガス、メタノール等の炭化水素系燃料を改質して得られる水素リッチガスを、空気中の酸素と電気化学的に反応させて直接電気を取り出す発電装置である。上記の水素リッチガスを用いる燃料電池は炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成する改質器と、電気を発生させる燃料電池本体と、発生した直流電気を交流に変換する変換器等で構成されている。

このような燃料電池は、燃料電池本体に使用する電解質、反応形態等により、リン酸型燃料電池（P A F C）、熔融炭酸塩型燃料電池（M C F C）、固体電解質型燃料電池（S O F C）、アルカリ型燃料電池（A F C）、固体高分子型燃料電池（P E F C）の5種類がある。このうち、固体高分子型燃料電池（P E F C）は、リン酸型燃料電池（P A F C）、アルカリ型燃料電池（A F C）等の他の燃料電池と比較して、電解質が固体である点において有利な条件を備えている。

しかし、固体高分子型燃料電池（P E F C）は触媒に白金を使用し、かつ、作動温度が低いため、電極触媒が少量のCOによって被毒し、特に高電流密度領域において性能劣化が著しいという欠点がある。このため、改質器で生成された改質ガス（水素リッチガス）に含有されるCO濃度を10ppm程度まで低減する必要がある。

改質ガスからCOを除去して水素を精製する手段の一つとして、Pd合金膜を備えた水素精製フィルタが開発されており、Pd合金膜は、膜にピンホールやクラック等がなければ

ば原理的には水素のみが透過可能であり、改質ガス側を高温高圧（例えば、 $300^{\circ}\text{C}$ 、 $3\sim 10\text{ kg/cm}^2$  ( $0.29\sim 0.98\text{ MPa}$ )) とすることにより、低水素分圧側に水素を透過する。

上記のようなPd合金膜を使用した水素精製法では、水素の透過速度は膜厚に反比例するため薄膜化が要求されるが、Pd合金膜は機械的強度の面から、単体では $30\mu\text{m}$ 程度までの薄膜化が限度であり、膜厚が十数 $\mu\text{m}$ 程度のPd合金膜を使用する場合には、Pd合金膜の低水素分圧側に多孔構造の支持体を配置していた。しかし、Pd合金膜と支持体とを別体で改質器に装着するので、良好なシーリングを得るための作業性が悪く、また、Pd合金膜と支持体との擦れが生じてPd合金膜の耐久性が十分ではないという問題があった。

上記の問題を解消するために、直接支持体上にPd合金膜を成膜し、Pd合金膜と支持体とを一体化した水素精製フィルタが開発されている。例えば、金属平板の片面にPd合金膜を形成し、金属平板の反対面からエッチングにより貫通孔を形成し、その後、Pd合金膜側から多孔を有する支持部材を貼り付け、Pd合金膜を挟持した構造の水素精製フィルタがある（特開平7-124453号公報）。また、仮支持体上にPd合金膜を形成し、このPd合金膜上にレジストパターンを形成し、次に、Pd合金膜の $30\sim 95\%$ を覆うように、微細な開口部を有する金属ベース膜を電解めっきで形成し、その後、仮支持体を除去することにより製造された水素精製フィルタがある（特開2002-292259号公報）。さらに、貫通孔を有する導電性基材の一方の面に金属板を配し、導電性基材の他方の面から銅めっきすることにより、貫通孔を埋めるように銅めっき層を形成し、上記の金属膜を除去した後、その面にPd合金膜を成膜し、銅めっき層を選択エッチングにより除去して製造された水素精製フィルタがある（特開2004-57866号公報）。

しかしながら、上述の特開2004-57866号公報に開示の水素精製フィルタは、Pd合金膜が片面に形成された金属平板を裏面側からエッチングして貫通孔を形成する工程でのレジスト製版時、エッチング時に、Pd合金膜が破損するおそれがあり、歩留まりが悪く製造コストの低減が困難であった。また、金属平板の片面からエッチングを行なうので、貫通孔の開口径が金属平板の厚さに比較し必然的に大きくなり、貫通孔のピッチが広く、したがって、単位面積における貫通孔の形成数に限界があった。さらに、上記のように金属平板の裏面側からの片面エッチングのため、貫通孔のPd合金膜側の開口径が小

さく、したがって、水素透過に寄与するPd合金膜の面積が小さく、フィルタの水素透過効率が低いという問題もあった。

また、上述の特開2002-292259号公報に開示の水素精製フィルタでは、Pd合金膜上への金属ベース膜の電解めっきによる形成に長時間を要し、また、十分な強度を有する厚みの大きな金属ベース膜の形成が困難であるという問題があった。また、形成した金属ベース膜の微細な開口部にレジストが残存し易いという問題もあった。

また、上述の特開2004-57866号公報に開示の水素精製フィルタは、銅めっきによる貫通孔を埋める工程において、銅めっき層、特に貫通孔の奥部（後工程にてPd合金膜が形成される部位）にボイドと呼ばれる銅めっきが充填されない空隙が発生する場合があり、Pd合金膜の形成工程において、このボイドがPd合金膜のピンホール欠陥の原因となることがあった。このため、工程管理が煩雑となり、製造コストの低減に支障を来たしていた。

#### 発明の開示

15 本発明の目的は、水素精製において優れた水素透過効率を示す水素精製フィルタと、このようなフィルタを簡便に製造するための製造方法を提供することである。

このような目的を達成するために、本発明の水素精製フィルタは、孔部を複数有する多孔支持体と、該多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備え、前記多孔支持体の孔部は内部に最狭部を有する形状であり、前記多孔支持体の厚さT、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、該孔部の反対側の開口直径D2との間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立し、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、該孔部の反対側の開口直径D2、該孔部の最狭部の開口直径D3との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu m$ の関係が成立し、さらに、前記孔部のPd合金膜接合側の開口の合計面積が前記多孔支持体の面積の20～80%を占めるような構成とした。

また、本発明は、前記多孔支持体の厚みが20～500 $\mu m$ の範囲内であり、前記Pd合金膜の厚みが0.5～30 $\mu m$ の範囲内であるような構成とした。

本発明の水素精製フィルタは、孔部を複数有する多孔支持体と、該多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備え、前記多孔支持体の厚さT、前記孔部のPd合金膜接

合側の開口直径 $D_1$ 、該孔部の反対側の開口直径 $D_2$ との間に、 $1.5 \leq D_1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D_2/D_1 \leq 0.8$ の関係が成立し、さらに、前記孔部のPd合金膜接合側の開口の合計面積が前記多孔支持体の面積の30～90%を占めるような構成とした。

- 5      また、本発明は、前記多孔支持体の厚みが20～500 $\mu\text{m}$ の範囲内であり、前記Pd合金膜の厚みが0.5～30 $\mu\text{m}$ の範囲内であるような構成とした。

本発明の水素精製フィルタの製造方法は、複数の開口部を有するレジストパターンを導電性の支持体の表面に形成し、該レジストパターンの各開口部に対応した開口部を複数有するレジストパターンを前記支持体の裏面に形成するレジスト形成工程と、前記レジスト

10      パターンをマスクとして前記支持体を表裏からエッチングすることにより、内部に最狭部を有し、表面側の開口直径 $D_1$ と裏面側の開口直径 $D_2$ が前記支持体の厚さ $T$ との関係で、 $1.0 \leq D_1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D_2/T \leq 5.0$ を満足し、前記最狭部の開口直径 $D_3$ と前記開口直径 $D_1$ 、開口直径 $D_2$ との関係が、 $D_3/D_1 < 0.8$ 、かつ、 $D_3/D_2 < 0.9$ 、かつ、 $D_3 < 250\mu\text{m}$ を満足し、さらに、表面側の開口の合計面

15      積が前記支持体の面積の20～80%を占めるような孔部を複数有する多孔支持体を作製するエッチング工程と、前記多孔支持体の裏面側に絶縁性フィルムを貼設し、前記多孔支持体の表面側から電解めっきにより前記孔部を埋めるようにめっき層を形成する充填工程と、前記絶縁性フィルムを除去し、前記多孔支持体の表面が露出するように前記めっき層を研磨し、該研磨面側にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、前記多孔支持

20      体の裏面側から、前記めっき層と前記導電性下地層を選択エッチングにより除去する除去工程と、を有するような構成とした。

本発明の水素精製フィルタの製造方法は、複数の開口部を有するレジストパターンを導電性の支持体の表面に形成し、該レジストパターンの各開口部に対応し、かつ、開口面積が前記開口部よりも小さい小開口部を複数有するか、もしくは小開口部を有しないレジス

25      トパターンを前記支持体の裏面に形成するレジスト形成工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記支持体を表裏もしくは表面からエッチングすることにより、表面側の開口直径 $D_1$ と裏面側の開口直径 $D_2$ が前記支持体の厚さ $T$ との関係で、 $1.5 \leq D_1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D_2/D_1 \leq 0.8$ を満足し、さらに、表面側の開口の合計面積が前記支持体の面積の20～80%を占めるような孔部を複数有する多孔支持体を作製

するエッチング工程と、前記多孔支持体の裏面側に絶縁性フィルムを貼設し、前記多孔支持体の表面側から電解めっきにより前記孔部を埋めるようにめっき層を形成する充填工程と、前記絶縁性フィルムを除去し、前記多孔支持体の表面が露出するように前記めっき層を研磨し、該研磨面側にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、前記多孔支持体の裏面側から、前記めっき層と前記導電性下地層を選択エッチングにより除去する除去工程と、有するような構成とした。

また、本発明は、前記膜形成工程で、電解めっきによりPd合金膜を形成するような構成、あるいは、前記膜形成工程で、まずPd合金膜を構成する各成分の薄膜をめっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成するような構成とした。

また、本発明は、前記膜形成工程で、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、前記除去工程にて選択エッチングにより除去するような構成とした。

また、本発明は、前記膜形成工程で、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、熱処理を施してPd合金膜中に成分拡散させるような構成とした。

また、本発明は、前記膜形成工程で、電解めっきもしくは無電解めっきにより前記研磨面側に拡散防止層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記拡散防止層は、前記除去工程にて選択エッチングにより除去するような構成とした。

上述のような本発明の水素精製フィルタは、その多孔支持体の孔部内に最狭部を有するので、フィルタ性能が高く、同時に耐久性も高い水素精製フィルタに要求される多孔支持体の孔部の狭ピッチ化が可能であり、個々の孔部における有効水素透過面積が小さいものの、単位面積における孔部数を多くすることでフィルタ全体として大きな有効水素透過面積を得ることができ、特に高圧用（例えば、圧力0.40MPa以上）の水素精製フィルタとして、高い耐久性と優れた水素透過効率を発現することができる。また、多孔支持体の孔部の両開口部のうち、Pd合金膜接合側の開口面積の方が大きい本発明の水素精製フィルタは、開口比率を大きいものとすることができ、Pd合金膜の有効水素透過面積が大きくなり、特に低圧用（例えば、圧力0.40MPa以下）の水素精製フィルタとして、高い耐久性と優れた水素透過効率を発現することができる。

- また、本発明の製造方法では、Pd合金膜を形成する前の支持体に対して孔部を形成するので、Pd合金膜の破損を生じることがなく、また、Pd合金膜上での多孔の金属膜の形成が不要であるため製造時間の短縮が可能で、最終工程でのレジスト除去の工程も不要であり、製造効率の向上が可能となる。また、エッチング工程にて、最狭部を有する所定の寸法範囲の孔部、あるいは、後工程でPd合金膜が形成される側の開口面積の方が大きい所定の寸法範囲の孔部を形成するとともに、充填工程でのめっき層形成による孔部の埋め込みを、後工程の膜形成工程においてPd合金膜が形成される面から行なうので、孔部に埋め込まれためっき層にボイドが生じ難く、また、ボイドが発生するとしても、発生部位は最狭部よりも裏面側、もしくは孔部内の奥部であり、この部位はPd合金膜の形成に支障を来さず部位ではないので、欠陥のないPd合金膜を備え有効水素透過面積が大きい高品質の水素精製フィルタを安定して製造することが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

- 図1は、本発明の水素精製フィルタの一実施形態を示す部分断面図である。
- 図2は、開口に対する最大内接円を説明するための図である。
- 図3は、開口の2値画像における距離変換の例を示す図である。
- 図4は、本発明の水素精製フィルタの他の実施形態を示す部分断面図である。
- 図5は、本発明の水素精製フィルタの製造方法の一実施形態を示す工程図である。
- 図6は、本発明の水素精製フィルタの製造方法の一実施形態を示す工程図である。
- 図7は、本発明の水素精製フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。
- 図8は、本発明の水素精製フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。
- 図9は、水素精製フィルタの比較例を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

##### [水素精製フィルタ]

図1は、本発明の水素精製フィルタの一実施形態を示す部分断面図である。図1において、水素精製フィルタ1は、複数の微細な孔部3を有する多孔支持体2と、この多孔支持体2の表面2a側に接合されたPd合金膜4と、を備えるものである。また、各孔部3は、



最狭部3 aを備える形状となっている。

このような水素精製フィルタ1では、多孔支持体2の厚さT、各孔部3におけるPd合金膜4との接合側の開口直径D1、反対側の開口直径D2との間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立する。また、各孔部3のPd合金膜4との接合側の開口直径D1、反対側の開口直径D2、各孔部3の最狭部の開口直径D3との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 好ましくは $D3/D2 < 0.8$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu m$ の関係が成立する。さらに、各孔部3のPd合金膜4との接合側の開口の合計面積が、多孔支持体4の面積の20～80%、好ましくは20～70%を占めるものである。

10 尚、本発明では、上記の孔部3の開口直径D1、D2、およびPd合金膜4との接合側の開口面積率（上述の多孔支持体2に占める孔部3のPd合金膜4との接合側の開口の合計面積の割合）は、顕微鏡に撮像用のカメラを取り付けた構成の画像解析装置を用いて、Pd合金膜4を形成する前の多孔支持体2を反射光で撮影し、これで得た画像について、所定の明るさを閾値として孔部の開口部位（反射光がない）を判定して2値画像化し、その画像をもとに算出する。また、孔部3の最狭部3 aの直径D3は、上記の画像解析装置を用いて、Pd合金膜4を形成する前の多孔支持体2を透過光で撮影し、これで得た画像について、所定の明るさを閾値として孔部（最狭部のみを透過光が通過）を判定して2値画像化し、その画像をもとに算出する。

20 具体的には、孔部3の開口面積率は、10個の孔部について、上記の2値画像を用いて開口と判定された部位の画素数を計数して開口面積を測定し、この10個の開口面積の平均を平均開口面積とし、次いで、孔部3のピッチを基に、多孔支持体2の面積に対する開口面積率を算出する。

また、孔部3の開口直径D1、D2、および、最狭部の開口直径D3は、面積の場合と同様に、10個の孔部について開口部位の直径を測定し、その平均値を採用する。

25 ここで、上記の直径の測定方法は、孔部の開口が円形である場合には、上記の2値画像から開口部位の面積を測定し、円の直径と面積の関係式から直径を算出する。また、孔部の開口が楕円や長円形、角形等の場合には、図2に示すように、その開口に対する最大内接円Cの直径Dを開口直径として用いる。開口に対する最大内接円Cの求め方は、その開口を2値画像化し、その2値画像に対して距離変換を施して得られた各画素の、図形の境

界（開口）からの距離を表す数値の内、最大を与える画素の位置を最大内接円の中心と推定して、その近傍で適宜選んだ中心候補座標（例えば、微小等間隔で選んだ座標）上で内接円を描き、最大の内接円を求める。図3に、2値画像を距離変換した例を示す。この図3の例では、図形の境界から最大距離「4」を与える画素の位置近傍で、中心候補座標を  
5 適宜選んで内接円を描き、最大の内接円を求める。

以下の本発明の他の例の説明における孔部の開口直径、開口面積率も、上述の方法と同様に求める。

上記の多孔支持体2の厚さTと、開口直径D1、開口直径D2、開口直径D3、および、Pd合金膜4との接合側の開口面積率の間に成立する関係は、多孔支持体2の表面2a側  
10 （Pd合金膜4接合側）の孔部3の開口直径D1を微小なものとしながら、単位面積当たりの孔部数を多くすることでフィルタ全体としての開口面積率を大きくし、同時に多孔支持体2の機械的強度を高いものにするために必要な条件である。このような条件を満足する多孔支持体2では、Pd合金膜4を確実に保持しながら、水素透過作用をなすPd合金膜4の面積（有効水素透過面積）を大きいものとして、水素透過効率が高いものとなる。このような本発明の水素精製フィルタ1は、特に、高圧用（例えば、圧力0.  
15 40MPa以上）の水素精製フィルタとして、高い耐久性と優れた水素透過効率を発現する。

上記の多孔支持体2は、SUS304、SUS430等のオーステナイト系、フェライト系のステンレス等の材料を用いて作製することができ、厚みは20～500μm、好ま  
20 しくは50～300μmの範囲内で適宜設定することができる。

本発明の水素精製フィルタ1を構成するPd合金膜4は、通常、Pd含有量が60重量%以上であり、添加元素としてAg、Cu、Pt、Au、Ni、Co、V、Nb、Ta、Zr等の1種あるいは2種以上を含有するものである。このようなPd合金膜4の厚みは、水素透過速度向上の点から薄いほど好ましいが、通常、0.5～30μm、好ましくは1.  
25 0～15μmの範囲内で適宜設定することができる。

図4は、本発明の水素精製フィルタの他の実施形態を示す部分断面図である。図4において、水素精製フィルタ11は、複数の微細な孔部13を有する多孔支持体12と、この多孔支持体12の表面12a側に接合されたPd合金膜14と、を備えるものである。

このような水素精製フィルタ11では、多孔支持体12の厚さT、各孔部13における

Pd合金膜14との接合側の開口直径D1、反対側の開口直径D2との間に、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ 、好ましくは $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.7$ の関係が成立する。また、各孔部13のPd合金膜14との接合側の開口の合計面積が、多孔支持体14の面積の30～90%、好ましくは30～80%を占めるものである。

上記の多孔支持体12の厚さTと、開口直径D1、開口直径D2、およびPd合金膜14との接合側の開口面積率（上述の多孔支持体12に占める孔部13のPd合金膜14との接合側の開口の合計面積の割合）の間に成立する関係は、多孔支持体12の表面12a側（Pd合金膜14接合側）の開口比率を大きくし、同時に多孔支持体12の機械的強度を高いものにするための条件である。このような条件を満足する多孔支持体12では、孔部13の形状が表面12a側（Pd合金膜14接合側）の開口径が大きい特殊な形状となり、多孔支持体12とPd合金膜14との接合面積を小さくしてPd合金膜14に対する多孔支持体12の開口比率を大きくすることができる。これにより、水素透過作用をなすPd合金膜14の面積（有効水素透過面積）が大きくなり、水素透過効率が高いものとなる。一方、多孔支持体の裏面12b側における孔部13の開口面積S2が小さくても、Pd合金膜14を透過した水素が孔部13内を通過するのに支障を来すことはなく、逆に、この開口面積S2が小さいことにより、多孔支持体12の機械的強度が高いものとなる。このような本発明の水素精製フィルタ11は、特に、低圧用（例えば、圧力0.40MPa以下）の水素精製フィルタとして、高い耐久性と優れた水素透過効率を発現する。

本発明の水素精製フィルタ11を構成する多孔支持体12は、SUS304、SUS430等のオーステナイト系、フェライト系のステンレス等の材料を用いて作製することができ、厚みは20～500μm、好ましくは50～300μmの範囲内で適宜設定することができる。

本発明の水素精製フィルタ11を構成するPd合金膜14は、通常、Pd含有量が60重量%以上であり、添加元素としてAg、Cu、Pt、Au、Ni、Co、V、Nb、Ta、Zr等の1種あるいは2種以上を含有するものである。このようなPd合金膜14の厚みは、水素透過速度向上の点から薄いほど好ましいが、通常、0.5～30μm、好ましくは1.0～15μmの範囲内で適宜設定することができる。

尚、上述の実施形態は例示であり、本発明の水素精製フィルタを構成する多孔支持体の

孔部の開口形状、配列等は、これに限定されるものではない。

また、上述の実施形態では、多孔支持体に直接Pd合金膜が接合されているが、例えば、Niストライクめっき層を介してPd合金膜を接合したものであってもよい。これにより、多孔支持体とPd合金膜の接合強度をより高いものとすることができる。また、拡散防止層を介してPd合金膜を接合したものであってもよい。これにより、長時間の高温条件下でも、多孔支持体とPdの相互拡散が生ぜず、耐久性に優れたPd合金膜とすることができる。

#### 【水素精製フィルタの製造方法】

次に、本発明の水素精製フィルタの製造方法を説明する。

10 図5および図6は、本発明の水素精製フィルタの製造方法の一実施形態を、上述の本発明の水素精製フィルタ1を例として示す工程図である。

本発明の製造方法は、まず、レジスト形成工程において、導電性の支持体20の表面20aに、複数の開口部21aを有するレジストパターン21を形成する。また、導電性の支持体20の裏面20bにも、複数の開口部22aを有するレジストパターン22を形成する（図5（A））。レジストパターン21の各開口部21aは、支持体20を介してレジストパターン22の各開口部22aに対向している。尚、図示例では、開口部21aの開口面積が、開口部22aの開口面積よりも小さいものとなっている。

導電性の支持体20の材質としては、SUS304、SUS430等のオーステナイト系、フェライト系のステンレス等を挙げることができ、厚みは20～500μm、好ましくは50～300μmの範囲内で適宜設定することができる。

レジストパターン21、22は、例えば、従来公知のポジ型、ネガ型の感光性レジスト材料から選択した材料を塗布し、所定のマスクを介して露光、現像することにより形成することができる。レジストパターン21、22の開口部21a、22aの形状、寸法は、本発明の水素精製フィルタ1を構成する多孔支持体2の孔部3を決定するものであり、後述するエッチング工程におけるエッチング条件、支持体20の材質、厚み等を考慮して適宜設定することができる。

次に、エッチング工程において、上記のレジストパターン21、22をマスクとして支持体20を両面からエッチングし、その後、レジストパターン21、22を除去して、微細な孔部3を複数備えた多孔支持体2を形成する（図5（B））。このように多孔支持体2

- に形成された孔部3は、内部に最狭部3aを有し、表面側の開口直径D1と裏面側の開口直径D2が、支持体20の厚さTとの関係で、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ を満足し、最狭部3aの開口直径D3と開口直径D1、開口直径D2との関係が、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 好ましくは $D3/D2 < 0.8$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu m$ を満足し、さらに、表面2a側の開口の合計面積が支持体20の面積の20～80%、好ましくは20～70%を占めるものである。

支持体20のエッチングは、塩化第二鉄系等のエッチング液を使用し、スプレー方式、浸漬方式等により行うことができる。また、レジストパターン21、22の除去は、アルカリ性水溶液等を用いて行うことができる。

- 10 次に、充填工程において、まず、絶縁性フィルム23を多孔支持体2の裏面2b側に貼設し、多孔支持体2の表面2a側から電解めっきにより孔部3を埋めるようにめっき層24を形成する（図5（C））。

- 絶縁性フィルム23は、例えば、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の樹脂フィルムを使用することができる。このような絶縁性フィルム24の厚みは、材質、電気絶縁性、フィルム強度等を考慮して適宜設定することができ、例えば、 $30 \sim 300 \mu m$ 程度とすることができる。多孔支持体2への絶縁性フィルム24の貼設は、ポリアミド系等の接着剤を用いる方法、絶縁性フィルム24の熱融着性を利用した方法等により行なうことができる。

- めっき層24の形成は、例えば、多孔支持体2を給電層とした電解銅めっき、電解ニッケルめっき等により行うことができる。本発明では、上記のように、孔部3内に最狭部3aが存在し、この最狭部3aにて電流密度が高くめっき析出が確実に行なわれるので、この位置でめっきが接続して最狭部3aを閉塞し、孔部3に埋め込まれためっき層24の最狭部3aより表面2a側にはボイドが発生（成長）し難いものとなる。また、めっき層24形成による孔部3の埋め込みが、後工程の膜形成工程においてPd合金膜4が形成される面（多孔支持体2の表面2a）から行なわれるので、図示のように、孔部3の奥部にボイド24'が発生しても、この部位はPd合金膜4の形成に支障を来たすことはない。

次に、膜形成工程において、絶縁性フィルム23を除去し、多孔支持体2の表面2aが露出するように、めっき層24を研磨する（図5（D））。次いで、この研磨面（表面2a）側にストライクめっき層25を形成（図6（A））し、このストライクめっき層25上にP

d合金膜4を電解めっきにより形成する(図6(B))。

絶縁性フィルム23の除去は、剥離あるいは溶解により行うことができる。また、めっき層24の研磨は、例えば、ラッピング、ポリッシング、化学的機械研磨(CMP)、平面研磨、バフ研磨等により行なうことができる。

- 5     ストライクめっき層25は、Pd合金膜4に対する密着性を高めることを目的として形成され、例えば、Niストライクめっき、Auストライクめっき、Pdストライクめっき等により形成することができる。このようなストライクめっき層25の厚みは、例えば、0.01~0.5 $\mu$ mの範囲で設定することができる。

- Pd合金膜4の形成は、電解めっきにより直接Pd合金膜を形成する方法、電解めっき、  
10     あるいは、無電解めっきによりPd合金を構成する各成分の薄膜をストライクめっき25上に積層し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成する方法等により行うことができる。例えば、めっきによりPdを3 $\mu$ mの厚みで形成し、この上にめっきによりAgを1 $\mu$ mの厚みで形成し、その後、500℃、24時間の熱処理を施すことによりPd合金化することができる。また、Pd/Ag/Pd3層、Pd/Ag/Pd/Ag  
15     4層等の多層めっきを行った後、熱処理を施してもよい。形成するPd合金膜4の厚みは0.5~30 $\mu$ m、好ましくは1~15 $\mu$ m程度とすることができる。

このように形成されるPd合金膜4は、図示のように、孔部3を埋めているめっき層24の奥部にボイド24'が存在しても、このボイド24'に影響されることなく、欠陥のない均一な厚みの膜となる。

- 20     尚、本発明では、上述のストライクめっき層を形成せず、直接、Pd合金層4を形成してもよい。

- 次に、除去工程において、選択エッチングよりめっき層24を除去(図6(C))し、その後、ストライクめっき層25を選択エッチングにより除去して、水素精製フィルタ1を得る(図6(D))。めっき層24の選択エッチングは、アンモニア系のエッチング液を使用し、また、ストライクめっき層25の選択エッチングは、Niストライクめっきの場合  
25     は硫酸過酸化水素系のエッチング液を使用し、それぞれスプレー方式、浸漬方式、吹きかけ等により行うことができる。

上記のように製造された水素精製フィルタ1は、Pd合金膜4が多孔支持体2に対して高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるためにPd合金膜を薄くしても、耐久

性が極めて高いフィルタである。

図7および図8は、本発明の水素精製フィルタの製造方法の他の実施形態を、上述の本発明の水素精製フィルタ11を例として示す工程図である。

- 本発明の製造方法は、まず、レジスト形成工程において、複数の開口部31aを有する
- 5 レジストパターン31を導電性の支持体30の表面30aに形成し、複数の小開口部32aを有するレジストパターン32を導電性の支持体30の裏面30bに形成する（図7（A））。レジストパターン31の各開口部31aは、支持体30を介してレジストパターン32の各小開口部32aに対向しており、かつ、小開口部32aの開口面積は開口部31aの開口面積よりも小さいものとなっている。
- 10 導電性の支持体30は、上述の支持体20と同様の材質のものを使用することができ、厚みは20～500μm、好ましくは50～300μmの範囲内で適宜設定することができる。また、レジストパターン31、32は、上述のレジストパターン21、22と同様に形成することができる。このレジストパターン31の開口部31a、レジストパターン32の小開口部32aの形状、寸法は、本発明の水素精製フィルタ11を構成する多
- 15 孔支持体12の孔部13を決定するものであり、後述するエッチング工程におけるエッチング条件、支持体30の材質、厚み等を考慮して適宜設定することができる。尚、レジストパターン32は、小開口部32aを備えない全ベタ（支持体30の裏面30bの前面を被覆する）であってもよい。

- 次に、エッチング工程において、上記のレジストパターン31、32をマスクとして支
- 20 持体30を表裏からエッチングし、その後、レジストパターン31、32を除去して、微細な孔部13を複数備えた多孔支持体12を形成する（図7（B））。このように多孔支持体12に形成された孔部13は、表面側の開口直径D1と裏面側の開口直径D2が、支持体30の厚さTとの関係で、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ を満足し、表面30a側の開口の合計面積が支持体30の面積の20～80%、好ましくは30～80%を占めるものである。
- 25

支持体30のエッチング、レジストパターン31、32の除去は、上述の実施形態と同様とすることができる。尚、レジストパターン32が小開口部32aを備えない全ベタである場合、上記のレジストパターン31、32をマスクとして支持体30の表面30aからエッチングする。

次に、充填工程において、絶縁性フィルム33を多孔支持体12の裏面12b側に貼設し、多孔支持体12の表面12a側から電解めっきにより孔部13を埋めるようにめっき層34を形成する(図7(C))。

絶縁性フィルム33の材質、厚み、および絶縁性フィルム33の貼設方法は、上述の実  
5 施形態と同様とすることができる。

また、めっき層34の形成は、例えば、多孔支持体12を給電層とした電解銅めっき、電解ニッケルめっき等により行うことができる。本発明では、めっき層34形成による孔部13の埋め込みが、後工程の膜形成工程においてPd合金膜14が形成される面(多孔支持体12の表面12a)から行なわれるので、図示のように、孔部13の奥部にボイド34'が発生しても、この部位はPd合金膜14の形成に支障を来すことはない。  
10 34'が発生しても、この部位はPd合金膜14の形成に支障を来すことはない。

次に、膜形成工程において、絶縁性フィルム33を除去し、多孔支持体12の表面12aが露出するように、めっき層34を研磨する(図7(D))し、この研磨面(表面12a)側にストライクめっき層35を形成する(図8(A))。次いで、このストライクめっき層35上にPd合金膜14をめっきにより形成する(図8(B))。

絶縁性フィルム33の除去、めっき層34の研磨、ストライクめっき層35の形成は、  
15 上述の実施形態における絶縁性フィルム23の除去、めっき層24の研磨、ストライクめっき層25の形成と同様に行うことができる。

また、Pd合金膜14の形成は、上述の実施形態におけるPd合金膜4の形成方法と同様の方法により行なうことができる。形成されるPd合金膜14は、図示のように、孔部  
20 13を埋めているめっき層34の奥部にボイド34'が存在しても、このボイド34'に影響されることなく、欠陥のない均一な厚みの膜となる。

尚、上述のストライクめっき層35を形成せず、直接、Pd合金層4を形成してもよい。

次に、除去工程において、選択エッチングよりめっき層34を除去(図8(C))し、その後、ストライクめっき層35を選択エッチングにより除去して、水素精製フィルタ11  
25 を得る(図8(D))。めっき層34、ストライクめっき層35の選択エッチングは、上述の実施形態におけるめっき層24、ストライクめっき層25の選択エッチングと同様に行うことができる。

上記のように製造された水素精製フィルタ11は、Pd合金膜14が多孔支持体12に対して高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるためにPd合金膜を薄くしても、



耐久性が極めて高いフィルタである。

上記のような本発明の製造方法では、Pd合金膜4, 14を形成する前の支持体20, 30に対して孔部3, 13を形成するので、Pd合金膜の破損を生じることがない。また、Pd合金膜4, 14上での多孔の金属膜の形成が不要であるため、製造時間の短縮が可能  
5 であり、最終工程でのレジスト除去もなく、製造効率の向上が可能である。

上述の本発明の製造方法では、膜形成工程において、ストライクめっき層25, 35を形成し、このストライクめっき層25, 35を介してPd合金膜4, 14を形成しているが、ストライクめっき層の代わりに、拡散防止層を介してPd合金膜を形成してもよい。拡散防止層は、多孔支持体とPd合金膜の相互の拡散を防止するものであり、例えば、窒  
10 化チタン、炭化チタン、酸化チタン、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等のいずれかからなる薄膜であってよい。このような拡散防止層は、電解めっき、無電解めっき、イオンプレーティング、スパッタリング等の方法により成膜することができ、厚みは、例えば、0.1~0.5 $\mu$ mの範囲で設定することができる。また、膜形成工程において成膜した拡散防止層は、除去工程に  
15 において、選択エッチングにより除去することができる。

次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

#### [実施例1]

導電性の支持体として厚み(T)50 $\mu$ mのSUS304材を準備し、このSUS304材の両面に感光性レジスト材料(東京応化工業(株)製 OFPR)をディップ法によ  
20 り塗布(塗布量7 $\mu$ m(乾燥時))した。次に、開口寸法(開口直径)30 $\mu$ mである円形の開口部をピッチ120 $\mu$ mで複数備えたフォトマスクAを一方の上記レジスト塗膜上に配し、開口寸法(開口直径)55 $\mu$ mである円形の開口部をピッチ120 $\mu$ mで複数備えたフォトマスクBを他方のレジスト塗膜上に配し、これらのフォトマスクA, Bを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウムを使用して現像した。尚、フォトマスクA  
25 の各開口部の中心と、フォトマスクBの各開口部の中心とがSUS304材を介して一致するように位置合わせを行った。

これにより、開口寸法(開口直径)が30 $\mu$ mである円形状の開口部を有するレジストパターンをSUS304材の一方の面に形成し、開口寸法(開口直径)が55 $\mu$ mである円形状の開口部を有するレジストパターンをSUS304材の他方の面(裏面側)に形成

した。上記のようにSUS304材に形成された円形状の各開口部の中心は、SUS304材を介して対向する開口部の中心と一致するものであった。(以上、レジスト形成工程)

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でSUS304材を表裏からスプレー方式でエッチングした。

5 (エッチング条件)

- ・温度 : 50℃
- ・塩化第二鉄濃度 : 45 ポーメ
- ・圧力 : 0.30 MPa

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウムを用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、SUS304材に複数の孔部が形成され、多孔支持体が得られた。この孔部は、内部に最狭部を有する円形であり、表面側の開口直径D1が61μm (開口直径D1/多孔支持体厚T=1.2)、裏面側の開口直径D2が85μm (開口直径D2/多孔支持体厚T=1.7)、最狭部の開口直径D3が45μm (開口直径D3/開口直径D1=0.73、開口直径D3/開口直径D2=0.53)であった。また、多孔支持体の表面側に占める上記の開口の開口面積率は20%であった。したがって、形成した孔部は、その開口直径D1、開口直径D2と、多孔支持体の厚さTとの間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立し、開口直径D1、開口直径D2、最狭部の開口直径D3との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ の関係が成立し、孔部のPd合金膜との接合側の開口の合計面積が、多孔支持体の面積の20~80%の範囲内に入るものであった。(以上、エッチング工程)

次いで、上記のSUS304材の裏面に、厚み200μmの絶縁性フィルムを貼り付けた。次に、SUS304材の絶縁性フィルムを貼設していない面に対して、下記の条件で電解銅めっきを行い、孔部を銅めっき層で埋めると共に、SUS304材の表面に銅めっき層(厚み約60μm)を形成した。(以上、充填工程)

25 (銅めっき条件)

- ・使用浴 : 硫酸銅めっき浴
- ・液温 : 30℃
- ・電流密度 : 1 A/dm<sup>2</sup>

次に、絶縁性フィルムをSUS304材から剥離して除去し、SUS304材の表面が

露出するように、上記の銅めっき層をラッピングにより研磨した。

次いで、研磨面側から下記の条件で電解めっきを行い、Niストライクめっき層（厚み  $0.2\mu\text{m}$ ）を形成した。

（Niストライクめっき条件）

- 5      ・使用浴      :    塩化ニッケル浴  
       ・液温        :     $55^{\circ}\text{C}$   
       ・電流密度   :    $10\text{A}/\text{dm}^2$

次いで、上記のNiストライクめっき層上に下記の条件で電解めっきによりPd合金膜（厚み  $5\mu\text{m}$ ）を形成した。（以上、膜形成工程）

10      （Pd合金膜の成膜条件）

- ・使用浴      :    塩化Pdめっき浴（Pd濃度： $12\text{g}/\text{L}$ ）  
       ・pH         :     $7\sim 8$   
       ・電流密度   :    $1\text{A}/\text{dm}^2$   
       ・液温        :     $40^{\circ}\text{C}$

15      次に、過硫酸アンモニウム系銅選択エッチング液を用いて銅めっき層を選択的にエッチングして除去し、その後、硫酸／過酸化水素系のNi選択エッチング液を用いてNiストライクめっき層を選択的にエッチングして除去した。（以上、除去工程）

上記の除去工程が終了した後、 $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ の寸法に切断して、水素精製フィルタとした。

20      上述のように作製した水素精製フィルタを改質器に装着し、Pd合金膜にメタノールと水蒸気の混合物を高温高圧条件（ $300^{\circ}\text{C}$ 、 $0.50\text{MPa}$ ）で連続100時間供給し、水素精製フィルタの多孔支持体側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は $5\sim 10\text{ppm}$ と極めて低く、また、水素リッチガスの流量は $1\text{L}/\text{分}$ であり、

25      本発明の水素精製フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することを確認した。

〔実施例2〕

導電性の支持体として厚み（T） $50\mu\text{m}$ のSUS304材を準備し、このSUS304材の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製 OFPR）をディップ法により塗布（塗布量 $7\mu\text{m}$ （乾燥時））した。次に、開口寸法（開口直径） $65\mu\text{m}$ である円形

の開口部をピッチ $150\mu\text{m}$ で複数備えたフォトマスクCを一方の上記レジスト塗膜上に配し、開口寸法（開口直径） $30\mu\text{m}$ である円形の小開口部をピッチ $150\mu\text{m}$ で複数備えたフォトマスクDを他方のレジスト塗膜上に配し、これらのフォトマスクC、Dを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウムを使用して現像した。尚、フォトマスク

5 Cの各開口部の中心と、フォトマスクDの各開口部の中心とがSUS304材を介して一致するように位置合わせを行った。

これにより、開口寸法（開口直径）が $65\mu\text{m}$ である円形状の開口部を有するレジストパターンをSUS304材の一方の面（表面側）に形成し、開口寸法（開口直径）が $30\mu\text{m}$ である円形状の小開口部を有するレジストパターンをSUS304材の他方の面（裏面側）に形成した。上記のようにSUS304材に形成された円形状の各開口部の中心は、

10 SUS304材を介して対向する開口部の中心と一致するものであった。（以上、レジスト形成工程）

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でSUS304材を表裏からスプレー方式でエッチングした。

15 （エッチング条件）

- ・温度 :  $50^{\circ}\text{C}$
- ・塩化第二鉄濃度 : 45ポーム
- ・圧力 :  $0.30\text{MPa}$

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウムを用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、SUS304材に複数の孔部が形成され、多孔支持体が得られた。この孔部は、内部に最狭部を備えず、裏面側の開口が最狭部となっており、表面側の開口直径 $D1$ が $110\mu\text{m}$ （開口直径 $D1$ /多孔支持体厚 $T=2.2$ ）、裏面側の開口直径 $D2$ が $50\mu\text{m}$ （開口直径 $D2$ /開口直径 $D1=0.45$ ）であった。また、多孔支持体の表面側に占める上記の開口の開口面積率は42%であった。したがって、形成した

25 孔部は、その開口直径 $D1$ 、開口直径 $D2$ と、多孔支持体の厚さ $T$ との間に、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ の関係が成立し、孔部のPd合金膜との接合側の開口の合計面積が、多孔支持体の面積の30~90%の範囲内に入るものであった。（以上、エッチング工程）

次いで、上記のSUS304材の裏面に、厚み $200\mu\text{m}$ の絶縁性フィルムを貼り付け

た。次に、SUS304材の絶縁性フィルムを貼設していない面に対して、実施例1と同様の条件で電解銅めっきを行い、孔部を銅めっき層で埋めると共に、SUS304材の表面に銅めっき層（厚み約80 $\mu$ m）を形成した。（以上、充填工程）

次に、絶縁性フィルムをSUS304材から剥離して除去し、SUS304材の表面が  
5 露出するように、上記の銅めっき層を実施例1と同様に研磨した。

次いで、研磨面側から実施例1と同様の条件で電解めっきを行い、Niストライクめっき層（厚み0.2 $\mu$ m）を形成した。

次いで、上記のNiストライクめっき層上に、実施例1と同様の条件で電解めっきによりPd合金膜（厚み5 $\mu$ m）を形成した。（以上、膜形成工程）

10 次に、実施例1と同様にして、銅めっき層、Niストライクめっき層を選択エッチングにより除去した。（以上、除去工程）

上記の除去工程が終了した後、3cm $\times$ 3cmの寸法に切断して、水素精製フィルタとした。

上述のように作製した水素精製フィルタを改質器に装着し、Pd合金膜にメタノールと  
15 水蒸気の混合物を高温低圧条件（300 $^{\circ}$ C、0.3MPa）で連続100時間供給し、水素精製フィルタの多孔支持体側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は5~10ppmと極めて低く、また、水素リッチガスの流量は1L/分であり、本発明の水素精製フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することを確認した。

#### 20 【比較例】

レジスト形成工程において形成するレジストパターンの開口部の寸法を変更した他は実施例1と同様にして、孔部内に最狭部を備えず、表面側の開口が裏面側の開口よりも小さい形状の孔部を備えた多孔支持体（図9に示す多孔支持体42）を作製した。すなわち、多孔支持体42の厚みTは50 $\mu$ mで、孔部43の表面側の開口直径D1は50 $\mu$ m、裏  
25 面側の開口直径D2は143 $\mu$ mで、孔部43のピッチは120 $\mu$ mであった。したがって、多孔支持体42の厚みTと開口直径D1の比T/D1が1.0であり、開口直径D2と開口直径D1の比D2/D1が2.86であり、多孔支持体42の表面に占める開口面積率が14%であった。

次いで、上記の多孔支持体42に、実施例1と同様にしてPd合金膜44を接合して一

体化し、これを3 cm×3 cmの寸法に切断して、図9に示すような水素精製フィルタ（比較例）とした。

上述のように作製した水素精製フィルタのPd合金膜44を実体顕微鏡にて透過光で観察した結果、Pd合金膜44に欠陥が存在する水素精製フィルタが、100個中40個の割合で存在した。すなわち、孔部43にボイド（めっき充填時のボイド形状を図9にAで示す）と呼ばれる銅めっきが充填されない空隙が発生し、このボイド発生部位の多くがPd合金膜44のピンホール発生位置（図9にBで示す）となった。

また、Pd合金膜に欠陥が存在しない水素精製フィルタを選別し、この水素精製フィルタを改質器に装着し、実施例1と同様の高温高压条件でフィルタのPd合金膜にメタノールと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔支持体側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から100時間経過するまでの間のCO濃度は5～10 ppmと極めて低く良好であったが、水素リッチガスの流量は0.6 L/分であり水素透過効率が悪いものであった。

さらに、Pd合金膜に欠陥が存在しない水素精製フィルタを選別し、この水素精製フィルタを改質器に装着し、実施例2と同様の高温低圧条件でフィルタのPd合金膜にメタノールと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔支持体側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から100時間経過するまでの間のCO濃度は5～10 ppmと極めて低く良好であったが、水素リッチガスの流量は0.3 L/分であり水素透過効率が悪いものであった。

20

#### 産業上の利用可能性

高純度の水素リッチガスを必要とする種々の分野に利用することができる。

## 21

## 請求の範囲

1. 水素精製フィルタにおいて、孔部を複数有する多孔支持体と、該多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備え、前記多孔支持体の孔部は内部に最狭部を有する形状であり、前記多孔支持体の厚さT、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、該孔部の反対側の開口直径D2との間に、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ の関係が成立し、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、該孔部の反対側の開口直径D2、該孔部の最狭部の開口直径D3との間に、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu m$ の関係が成立し、さらに、前記孔部のPd合金膜接合側の開口の合計面積が前記多孔支持体の面積の20～80%を占めることを特徴とする。

2. 請求項1に記載の水素精製フィルタにおいて、前記多孔支持体の厚みは20～500  $\mu m$ の範囲内であり、前記Pd合金膜の厚みは0.5～30  $\mu m$ の範囲内である。

3. 水素精製フィルタにおいて、孔部を複数有する多孔支持体と、該多孔支持体の一方の面に接合されたPd合金膜とを備え、前記多孔支持体の厚さT、前記孔部のPd合金膜接合側の開口直径D1、該孔部の反対側の開口直径D2との間に、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ の関係が成立し、さらに、前記孔部のPd合金膜接合側の開口の合計面積が前記多孔支持体の面積の30～90%を占めることを特徴とする。

4. 請求項3に記載の水素精製フィルタにおいて、前記多孔支持体の厚みは20～500  $\mu m$ の範囲内であり、前記Pd合金膜の厚みは0.5～30  $\mu m$ の範囲内である。

5. 水素精製フィルタの製造方法において、複数の開口部を有するレジストパターンを導電性の支持体の表面に形成し、該レジストパターンの各開口部に対応した開口部を複数有するレジストパターンを前記支持体の裏面に形成するレジスト形成工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記支持体を表裏からエッチングすることにより、内部に最狭部を有し、表面側の開口直径D1と裏面側の開口直径D2が前記支持体の厚さ

Tとの関係で、 $1.0 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $1.0 \leq D2/T \leq 5.0$ を満足し、前記最狭部の開口直径D3と前記開口直径D1、開口直径D2との関係が、 $D3/D1 < 0.8$ 、かつ、 $D3/D2 < 0.9$ 、かつ、 $D3 < 250 \mu m$ を満足し、さらに、表面側の開口の合計面積が前記支持体の面積の20～80%を占めるような孔部を複数有する多孔支持体を作製するエッチング工程と、

前記多孔支持体の裏面側に絶縁性フィルムを貼設し、前記多孔支持体の表面側から電解めっきにより前記孔部を埋めるようにめっき層を形成する充填工程と、

前記絶縁性フィルムを除去し、前記多孔支持体の表面が露出するように前記めっき層を研磨し、該研磨面側にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、

前記多孔支持体の裏面側から、前記めっき層と前記導電性下地層を選択エッチングにより除去する除去工程と、を有することを特徴とする。

6. 請求項5に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、電解めっきによりPd合金膜を形成する。

7. 請求項5に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、まずPd合金膜を構成する各成分の薄膜をめっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成する。

8. 請求項5に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、前記除去工程にて選択エッチングにより除去する。

9. 請求項5に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、熱処理を施してPd合金膜中に成分拡散させる。

10. 請求項5に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、電解めっきもしくは無電解めっきにより前記研磨面側に拡散防止層を形成し、その後、P



## 23

d 合金膜を形成し、前記拡散防止層は、前記除去工程にて選択エッチングにより除去する。

11. 水素精製フィルタの製造方法において、複数の開口部を有するレジストパターンを導電性の支持体の表面に形成し、該レジストパターンの各開口部に対応し、かつ、開口面積が前記開口部よりも小さい小開口部を複数有するか、もしくは小開口部を有しないレジストパターンを前記支持体の裏面に形成するレジスト形成工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記支持体を表裏もしくは表面からエッチングすることにより、表面側の開口直径 $D1$ と裏面側の開口直径 $D2$ が前記支持体の厚さ $T$ との関係で、 $1.5 \leq D1/T \leq 5.0$ 、かつ、 $0.2 \leq D2/D1 \leq 0.8$ を満足し、さらに、表面側の開口の合計面積が前記支持体の面積の20～80%を占めるような孔部を複数有する多孔支持体を作製するエッチング工程と、

前記多孔支持体の裏面側に絶縁性フィルムを貼設し、前記多孔支持体の表面側から電解めっきにより前記孔部を埋めるようにめっき層を形成する充填工程と、

前記絶縁性フィルムを除去し、前記多孔支持体の表面が露出するように前記めっき層を研磨し、該研磨面側にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、

前記多孔支持体の裏面側から、前記めっき層と前記導電性下地層を選択エッチングにより除去する除去工程と、有することを特徴とする。

12. 請求項11に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、電解めっきによりPd合金膜を形成する。

13. 請求項11に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、まずPd合金膜を構成する各成分の薄膜をめっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成する。

14. 請求項11に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、前記除去工程にて選択エッチングにより除去する。

15. 請求項11に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、前記研磨面側にストライクめっき層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記ストライクめっき層は、熱処理を施してPd合金膜中に成分拡散させる。

16. 請求項11に記載の水素精製フィルタの製造方法において、前記膜形成工程で、電解めっきもしくは無電解めっきにより前記研磨面側に拡散防止層を形成し、その後、Pd合金膜を形成し、前記拡散防止層は、前記除去工程にて選択エッチングにより除去する。

1/7

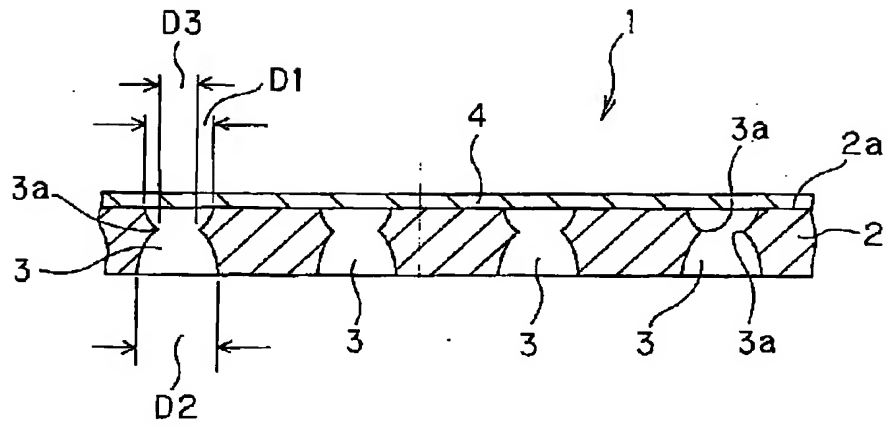


圖 1

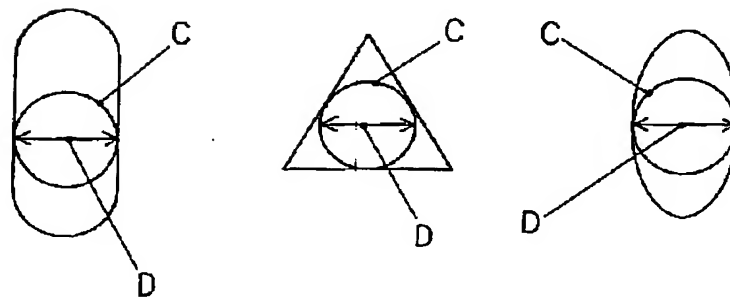


圖 2

2/7

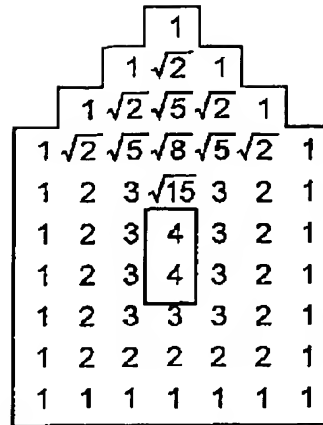


図 3

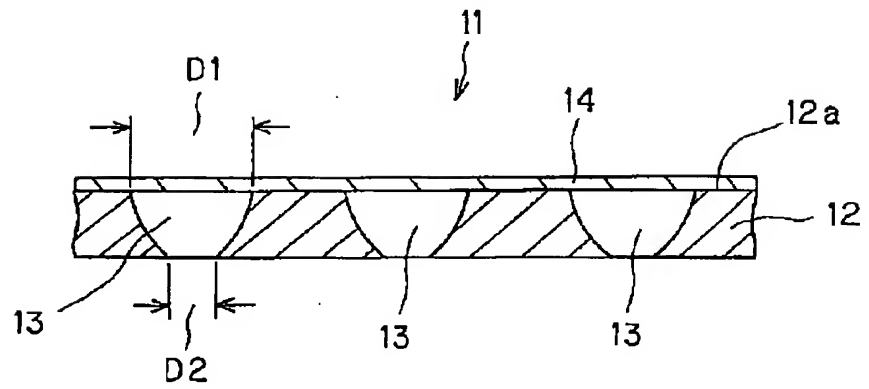


図 4

3/7

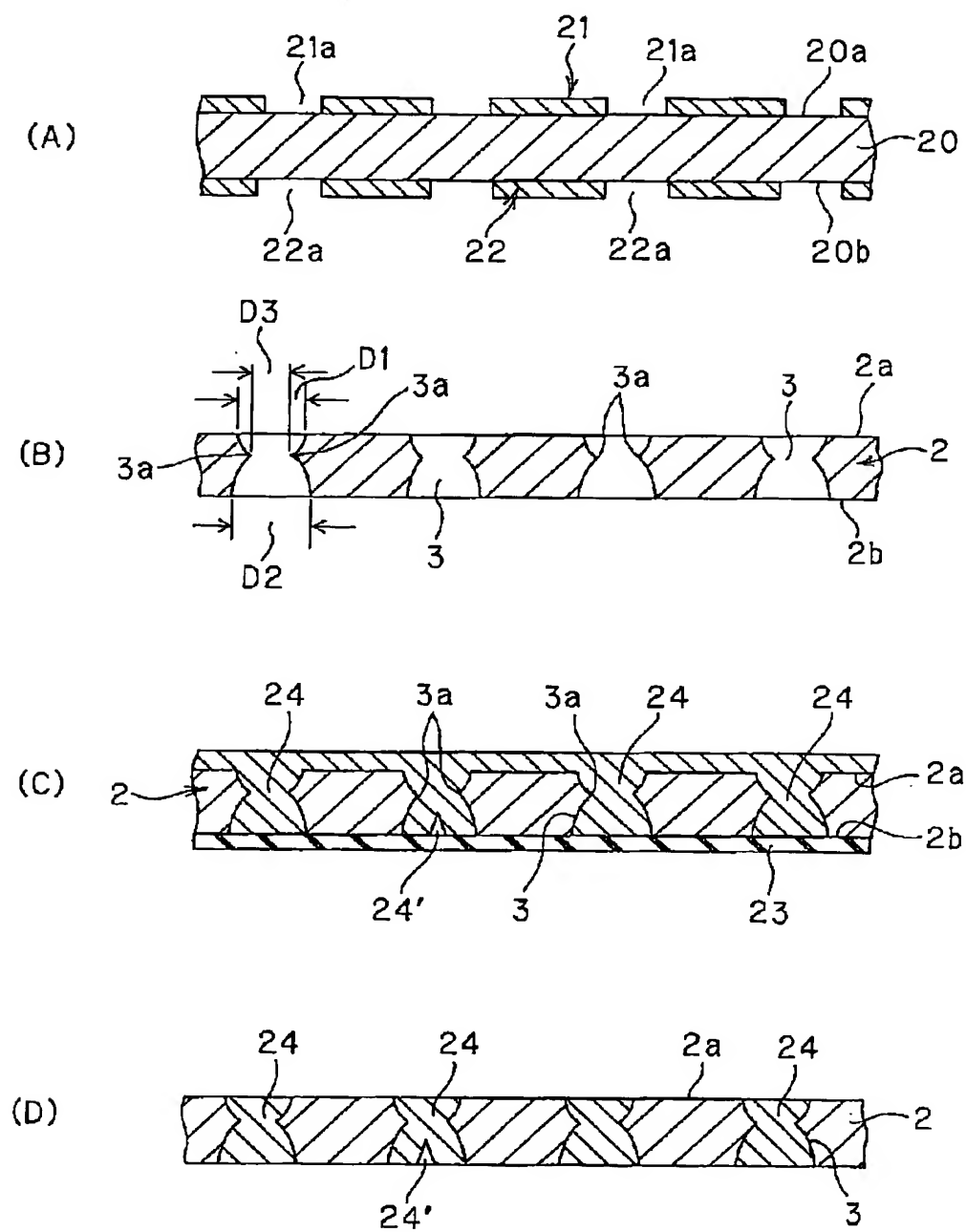


図 5

4/7

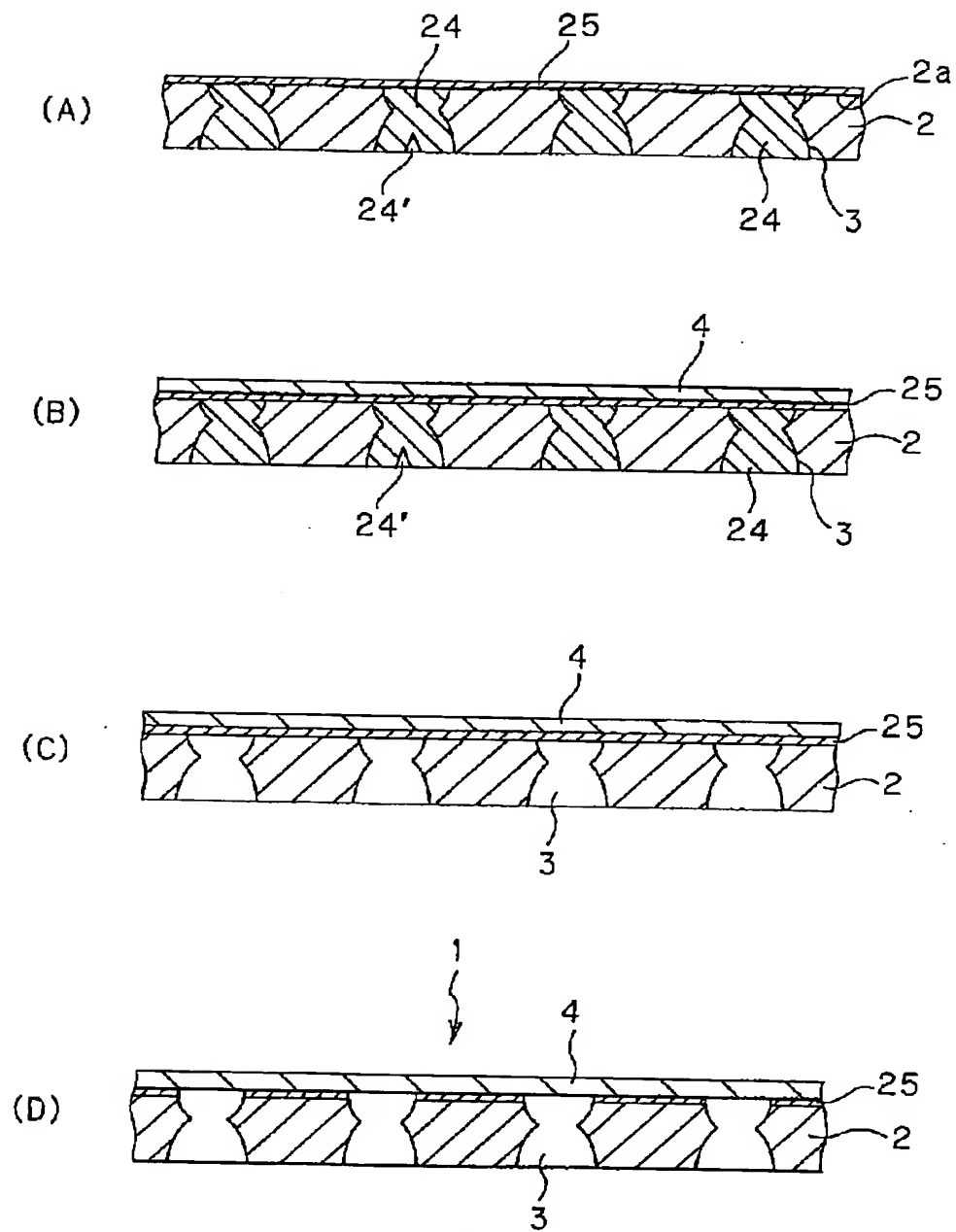


図 6

5/7

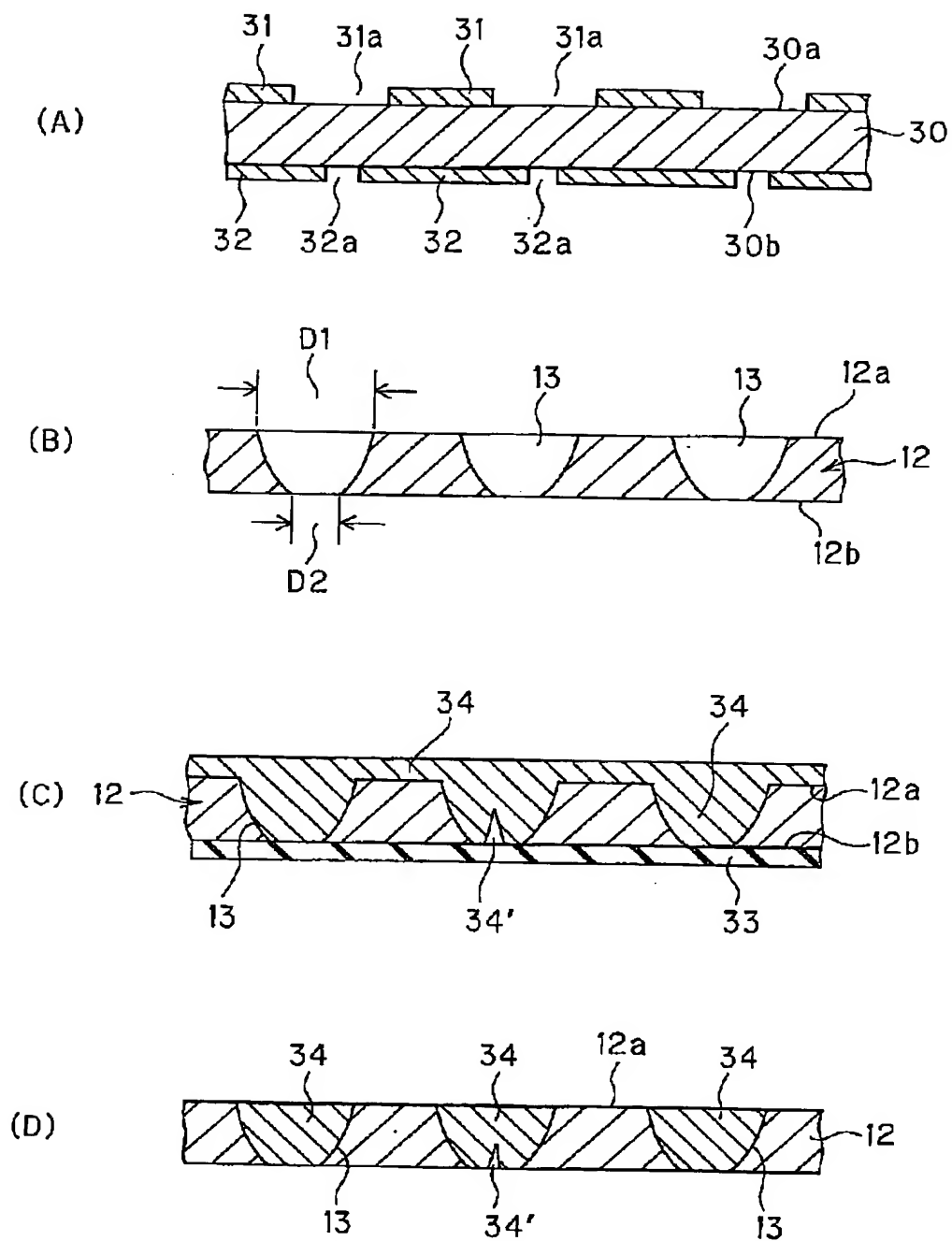


図 7

6/7

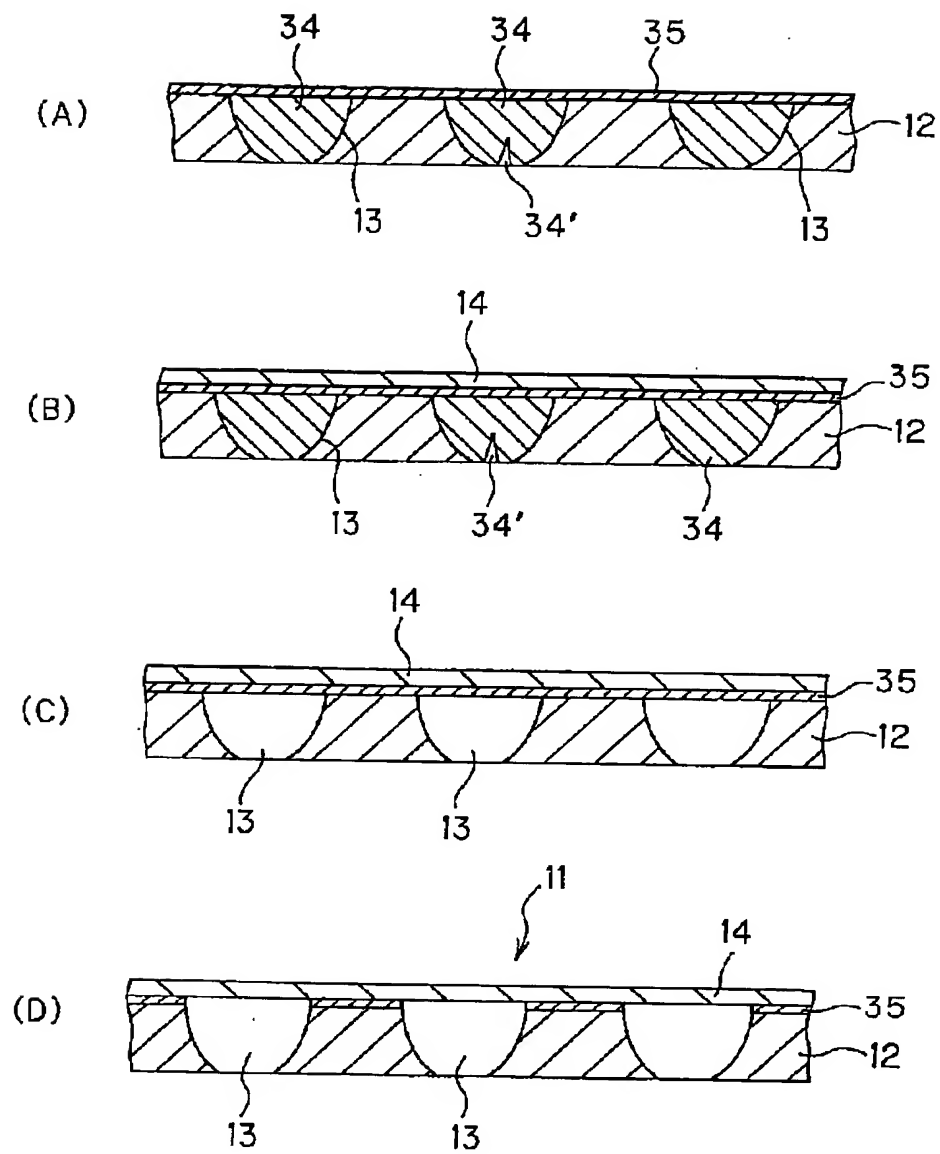


図 8



7/7

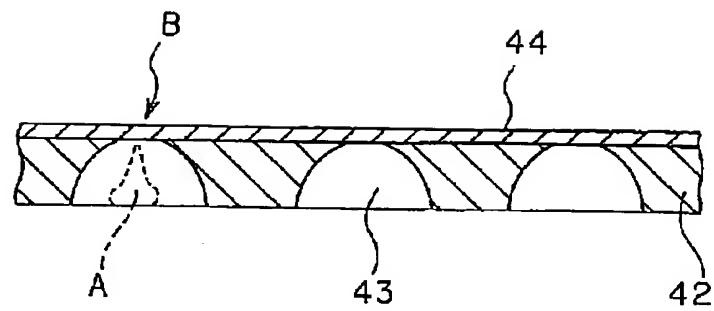


図 9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019462

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**B01D71/02**(2006.01), **B01D53/22**(2006.01), **B01D69/10**(2006.01), **B01D69/12**(2006.01), **C23F1/00**(2006.01), **C23F1/02**(2006.01), **C25D5/50**(2006.01), **C25D7/00**(2006.01), **C01B3/32**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**B01D71/02**(2006.01), **B01D53/22**(2006.01), **B01D69/10**(2006.01), **B01D69/12**(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-057993 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Claims; Par. Nos. [0005], [0008] to [0011], [0016] to [0025] & WO 2004/011130 A1 & US 2004/245191 A1 & EP 1541221 A1	1-9, 11-15 10, 16
Y	JP 5-076738 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 30 March, 1993 (30.03.93), Claims; Par. Nos. [0048] to [0050] (Family: none)	10, 16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 January, 2006 (10.01.06)

Date of mailing of the international search report  
24 January, 2006 (24.01.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D71/02(2006.01), B01D53/22(2006.01), B01D69/10(2006.01), B01D69/12(2006.01), C23F1/00(2006.01), C23F1/02(2006.01), C25D5/50(2006.01), C25D7/00(2006.01), C01B3/32(2006.01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01D71/02(2006.01), B01D53/22(2006.01), B01D69/10(2006.01), B01D69/12(2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-057993 A (大日本印刷株式会社) 2004.02.26、特許請求の範囲、第 0005 段落、第 0008 段落～第 0011 段落、第 0016 段落～第 0025 段落 & WO 2004/011130 A1 & US 2004/245191 A1 & EP 1541221 A1	1-9, 11-15
Y		10, 16
Y	JP 5-076738 A (三菱重工業株式会社) 1993.03.30、特許請求の範囲、第 0048 段落～第 0050 段落 (ファミリーなし)	10, 16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.01.2006

国際調査報告の発送日

24.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 敬子

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

9345